

УДК 622.235

Соболев В.В., проф., д-р техн. наук, Мельников Д.В., аспирант, Курляк А.В., аспирант;

*Национальный технический университет «Днепропетровская политехника» г. Днепр, Украина*

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ ПРИ РАЗРУШЕНИИ ГОРНЫХ ПОРОД ВЗРЫВОМ**

В результате взрыва заряда взрывчатого вещества (ВВ) образуются газы, в составе которых окислы азота и диоксид углерода относятся к вредным компонентам [1, 2]. Особенно большую опасность они представляют, находясь в замкнутом пространстве, например, в рудничной атмосфере подземных выработок [3]. Компонентами взрывчатого превращения являются термодинамически наиболее устойчивые соединения. При взрывании в горных породах состав продуктов взрыва всегда отличается от идеального. Экспериментально установлено, что при взрывании различных ВВ в одной породе суммарное количество ядовитых газов по сравнению с их количеством в случае взрыва ВВ в воздухе возрастает до 220 %; при взрывании одного типа ВВ в различных породах – 1000 % [3]. Например, при проведении взрывных работ в серосодержащих рудах дополнительно образуются сернистые газы и сероводород; при взрывании шпуровых зарядов в углях диоксид углерода переходит в оксид; при взрывании зарядов ВВ в измельченных углях количество ядовитых газов увеличивается вдвое [3].

Специалисты ИГД им. А.А. Скочинского и МакНИИ, показали, что влияние физико-химических характеристик породы, окружающей заряд ВВ, значительно сильнее, чем влияние состава ВВ на суммарное количество ядовитых газов в продуктах взрыва. Так, из анализа экспериментальных результатов, полученных учеными различных стран, следует однозначный вывод о зависимости состава продуктов взрыва не столько от химического состава ВВ и условий взрывания, сколько от физико-химических характеристик горных пород. Замечено, что дополнительные вредные газы главным образом представлены соединениями, у которых хотя бы один химический элемент входил в состав породы. В данном случае возникает естественное предположение о том, что образование дополнительных газов является результатом химических реакций, протекающих между химическими элементами, входящими в состав продуктов взрыва и поверхностными атомами новообразованных трещин в горной породе. Для образования дополнительных молекул газа необходимо, чтобы произошел разрыв связей молекул – продуктов детонации ВВ. Во-вторых, естественным образом должны быть «организованы» соответствующие физические условия (термодинамические, кинетические,

газодинамические и другие параметры) для образования новых химических связей. В данном случае заряд ВВ и примыкающая к заряду часть горного массива представляют геотехническую систему, состоящую из объектов (заряд ВВ, порода, продукты взрыва) и процессов (взрывчатое превращение, детонация, катализ, поверхностные реакции). Таким образом, процесс образования дополнительных газов условно можно разделить на две основанные стадии.

Произвести какую-либо оценку состава продуктов взрыва после взаимодействия с горными породами оказывается невозможным. Причина заключается в том, что неизвестен механизм образования, например, дополнительных вредных газов [1,3]. Но поскольку опыт свидетельствует о появлении в продуктах взрыва не только дополнительного количества вредных, но и других газов, то совершенно очевидна роль, так называемых вторичных химических реакций, причины и механизм активации которых не имеют обоснованной модели.

Таким образом, физико-химическая картина первой стадии образования газов взрыва вполне предсказуема и подчиняется основным законам химической термодинамики, подтверждается опытными данными и достаточно надежно моделируется. Вторая стадия химических преобразований главным образом носит дискуссионный характер [4-6], но при этом подкреплена большим количеством фактического материала [3], из анализа которого следует, что каталитическая активность горных пород зависит не только от термодинамических параметров, но и от функционального покрова твердой поверхности породы, ее структурных особенностей, металлогенической специализации, минерального состава, энергетического потенциала, плотности распределения активных поверхностных состояний и других параметров.

В данной работе предлагается использовать физико-математическую модель механизма разрушения стабильных молекул [7,8] как компонентов продуктов взрыва и возможная роль каталитического действия свежееобразованной поверхности на устойчивость химической связи молекулы.

Основным положением гипотезы является предположение о том, что в результате взаимодействия продуктов детонации с новообразованными поверхностями наиболее вероятными частицами, потенциально способными принять активное участие в образовании подвижных химических соединений, могут быть ионы [7,8]. Предполагаем также, что развитие физико-химических процессов в горных породах обусловлено главным образом влиянием кинетических параметров, определяющих каталитические свойства пород, к которым относится поверхность и особенности ее функционального состояния. Возможно также, что химическая активность локальных зон на поверхности обусловлена присутствием электрических зарядов (кулоновских центров). В этом случае для возникновения химических реакций не требуется дополнительная стимуляция какими-либо внешними воздействиями. Результаты работ [7,8] свидетельствуют о том, что даже в условиях отсутствия давления и при

температуре 0 К для преодоления энергетического барьера реакции единственным источником энергии может быть присутствие точечного заряда.

В рамках гипотезы исследуемая система представлена в виде статистической модели с учетом предположения о том, что при сближении какой-либо молекулы с точечным свободным зарядом (с поверхностью, имеющей электрические заряды – незавершенные и деформированные связи, дислокации, адсорбированные ионы и т.п.), на некотором расстоянии в поле влияния заряда связь молекулы начинает «разрыхляться», а на некотором критическом расстоянии происходит разрыв связи. При комнатной температуре напряженность электрического поля на расстоянии  $10^{-9}$  м от одновалентного иона составляет  $\sim 1,5 \cdot 10^7$  В/см. Если энергия молекулы достаточно велика для того, чтобы она могла приблизиться на некоторое критическое расстояние к иону, то во всех случаях происходит нарушение устойчивости разрыва связей.

При решении физико-математической модели использовались квантово-механические закономерности [9]. Разработанный метод решения отличается от известного метода построения одноэлектронных молекулярных орбиталей в форме линейных комбинаций атомных функций (метод МО ЛКАО) тем, что за базис принимаются многоцентровые функции в эллипсоидальных координатах, а все физические функционалы вычисляются аналитически.

Основное преимущество квантово-механических расчетов заключается в том, что для химических связей энергетические термы легко рассчитываются как в основном, так и в возбужденном состоянии. При этом появляется возможность следить за сценарием развития процесса (в динамике), начиная от состояний, характеризующихся устойчивой химической связью и постепенным ее «разрыхлением» до момента разрыва связи.

Проверка математической модели осуществлялась путем расчета основных и возбужденных электронных термов различных двухатомных молекул:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ , и  $CO$ . Полученные значения энергетических минимумов термов и межъядерных расстояний удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами. Это послужило основой для решения основной задачи – исследования принципиальной возможности разрыва связи молекулы при действии на нее внешнего заряда – третьего центра.

По мере приближения молекулы  $CO$  (либо  $NO_x$ ) к точечному заряду наблюдается постепенное «разрыхление» химической связи и на некотором расстоянии от заряда происходит разрыв связи. Поскольку реальная температура высокоэнергетической системы – продуктов взрыва в целом колеблется приблизительно от 1500 до 2500 К, то не трудно понять, что зависимость энергии связи молекулы от расстояния и величины заряда будут иметь тенденцию к весьма сильному снижению. Увеличение температуры приведет к тому, что связь молекулы  $CO$  разорвется на таком расстоянии от точечного заряда, которое в несколько раз превысит среднее значение межатомного расстояния между частицами в твердом теле.

Установленные закономерности свидетельствуют, в частности, об

активности точечного электрического заряда и эта активность проявляется в способности его поля вызывать не только «разрыхление», но и разрыв химических связей молекул. Вероятность диссоциации молекул при всех прочих равных условиях (расстояние до кулоновского центра, величина давления) экспоненциально возрастает с увеличением температуры.

При взрывном разрушении горных пород образуется сеть радиальных и нормальных трещин, в которые под давлением проникают продукты взрыва. Химически активные центры, расположенные на свежесформированных поверхностях трещин, в первую очередь вступают в реакцию с газами взрыва.

### БИБЛЕОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дубнов Л.В., Бахареви́ч Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1973. – 320 с.
2. Даниленко В.В. Взрыв: физика, техника, технология. – М.: Энергоатомиздат, 2010. – 784 с.
3. Росси Б.Д. Ядовитые газы при подземных взрывных работах. – М.: Недра, 1966. – 94 с.
4. Соболев В.В., Чернай А.В., Музыров А.А. Механизм каталитического действия горных пород при взрывном разрушении // Химическая физика процессов горения и взрыва. ЧИХФ РАН. Черноголовка – Т.1. Часть 1. – 1996. – С. 60–62.
5. Григор'єв О.Є., Скобенко О.В., Соболев В.В. и др. Імовірні причини додаткового утворення отруйних газів під час вибуху зарядів (ВР) у гірських породах // Вісник Житомирського інженерно-технологічного інституту. Вип.11. (21). – 2002. – С. 143-147.
6. Соболев В.В., Ищенко Б.С. О механизмах образования дополнительных вредных газов в продуктах детонации // Бюллетень Украинского союза инженеров-взрывников. – 2015. – №3. – С. 17–24.
7. Соболев В.В. Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда // Доповіді НАН України. – 2010. – №4. – С. 88-95.
8. Соболев В.В., Баскевич О.С., Вареник Є.О. Електростимульовані хімічні реакції у рудниковій атмосфері вугільних шахт:– Харків: Видавництво «Технологічний Центр», 2015. – 80 с.
9. Соболев В.В., Ярковой Г.О., Чернай А.В. Синтез алмаза. III. Теоретические исследования с применением квантовомеханических методов расчета // Минералогический журнал. – 1994. – №5/6. – С. 23–30.